

JP-A-11-92654
published on Apr. 16, 1999

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92654

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 75/04
C 08 G 18/38
C 08 K 5/12
C 08 L 71/02

識別記号

F I
C 08 L 75/04
C 08 G 18/38
C 08 K 5/12
C 08 L 71/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願平9-257231

(22)出願日 平成9年(1997)9月22日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 仲田 忠洋

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 金田 修一

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 永松 保

埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 水系ポリウレタン樹脂組成物

(57)【要約】

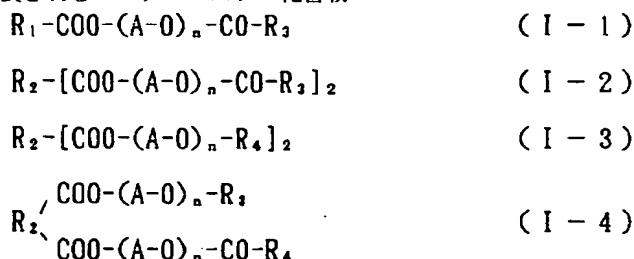
【課題】 水分散物の保存安定性および硬化物物性に優れ、特に繊維製品の処理剤として用いた場合において風合いがよく、消臭性、抗菌性および耐洗濯性に優れた繊維製品を提供することが可能な水系ポリウレタン樹脂組成物の提供。

【解決手段】 水系ポリウレタン樹脂に特定のエーテルエステル化合物を配合する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系ポリウレタン樹脂に下記一般式(I-1)～(I-4)で表されるエーテルエステル化合物*



*を配合してなる水系ポリウレタン樹脂組成物。

【化1】

2

(式中、R₁、R₂およびR₄は炭素原子数1～18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を示し、R₃は、炭素原子数1～12のアルキレン基またはアリーレン基を表し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を表し、nは1～20の数を表す。)

【請求項2】 水系ポリウレタン樹脂の樹脂固形分100重量部に対し、エーテルエステル化合物1～100重量部を配合してなる請求項1記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】 水系ポリウレタン樹脂が、有機ポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)および分子中にカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有するポリオールまたは分子中に塩基性基を有するポリオール(C)から製造されるポリウレタン樹脂に、中和剤を併用したものである請求項1または2記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 ポリオール(B)として、芳香環構造を有するポリオールの少なくとも一種を使用する請求項1～3のいずれかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系ポリウレタン樹脂組成物に関し、詳しくは、特定のエーテルエステル化合物を配合してなる、分散物の保存安定性および硬化物物性に優れた水系ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】塗料、接着剤、バインダー、コーティング剤、繊維などの処理剤あるいは各種仕上げ加工剤などの分野においてポリウレタン樹脂が用いられているが、斯る分野においても、環境問題や人体への悪影響を考え、有機溶剤の使用が制限されてきており、有機溶剤をほとんど含まない水系ポリウレタン樹脂への移行が進行し、その使用量も増加している。

【0003】この水系ポリウレタン樹脂は、一般に、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを、低分子量の鎖延長剤および必要に応じて界面活性剤を含有する

20 水中に加えることによって鎖延長(高分子量化)と分散を同時に併せて製造されるため、ポリマー主鎖に多量のウレタン結合またはウレア結合を有することとなり、その構造が剛直化し伸びが小さくなる欠点があつた。また、乾燥後に残存する界面活性剤は乾燥塗膜の物性に悪影響を及ぼすことが多いため、界面活性剤の使用量を低減したりあるいは界面活性剤を使用しなくとも分散性または水溶性を付与するために、分子中にカルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールまたは分子中に塩基性基を有するポリオールを用いて構造中に親水性基を導入することも行われているが、この場合には、用いられるこれらのポリオールが低分子量の化合物であるため、上記の欠点がより顕著に現れる。

30 【0004】また、繊維処理剤として水系ポリウレタン樹脂を使用した場合にも、上記の欠点によって風合いが不良となることが多かった。

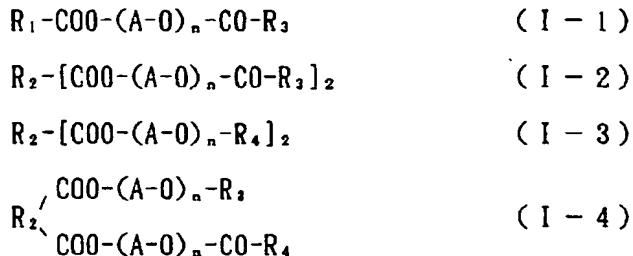
【0005】これまで、ポリウレタン樹脂に可塑剤を配合して柔軟性を付与することが行われており、例えば、特開平7-26137号公報にはジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート等のエステル系可塑剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のポリエーテル系可塑剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の低分子量エーテルエステル系可塑剤を配合したポリウレタンエラストマーが記載されている。しかしながら、水系ポリウレタン樹脂にこれらの可塑剤を配合しても物性の改善効果が不十分で、また、クリーニングを繰り返した場合にその効果が失われてしまうばかりでなく、水系ポリウレタン樹脂の保存安定性が低下する欠点もあり、実用上満足できるものではなかった。

40 【0006】従って、本発明の目的は、分散物の保存安定性および硬化物物性に優れ、特に繊維製品の処理剤として用いた場合において風合いがよく、消臭性、抗菌性および耐洗濯性に優れた繊維製品を提供することが可

能な水系ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ねた結果、水系ポリウレタン樹脂に特定のエーテルエステル化合物を配合することによって、上記目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。*



(式中、R₁、R₂およびR₄は炭素原子数1～18のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を示し、R₂は、炭素原子数1～12のアルキレン基またはアリーレン基を表し、Aは炭素原子数2～4のアルキレン基を表し、nは1～20の数を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物について詳述する。

【0011】本発明において用いられる水系ポリウレタン樹脂は、例えば、(1)界面活性剤を用いて強制乳化する方法、(2)オキシエチレン骨格を導入して自己乳化性を付与する方法あるいは(3)分子中にカチオン性基またはアニオン性基を導入してこれを中和する方法などにより得られるものである。

【0012】これらの中でも特に(3)の方法により得られるものが、特に硬化物の風合いおよび耐水性などの特性が優れ、かつ、分散物の保存安定性が優れるため好ましく、具体的には、有機ポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)および分子中にカルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリオールまたは分子中に塩基性基を有するポリオール(C)を、反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒中でウレタン化反応させてプレポリマーとし、次いで、プレポリマーを中和、鎖延長し、水を加えて水性ウレタン樹脂とすることによって製造される。

【0013】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記有機ポリイソシアネート(A)としては、脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートがあげられ、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイ

* 【0008】即ち、本発明は、水系ウレタン樹脂に下記一般式(I-1)～(I-4)で表されるエーテルエステル化合物を配合してなる水系ポリウレタン樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【化2】

(I-1)

(I-2)

(I-3)

(I-4)

ソシアネートエステル、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等があげられる。

【0014】これらの有機ポリイソシアネート(A)30は、上記ポリオール(B)、上記ポリオール(C)および後述する鎖延長剤の活性水素の合計に対し、好ましくは0.8～3倍当量、より好ましくは1～2倍当量となるように使用される。有機ポリイソシアネート(A)の使用量が0.8倍当量未満の場合には過剰のポリオール等が残存することとなり、また、3倍当量より多い場合には水を加えたときに尿素結合を多量に生成することとなり、いずれの場合もその特性を低下させるおそれがある。

【0015】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記ポリオール(B)としては、公知のポリオールがあげられるが、芳香環構造を有するポリオールの少なくとも一種を全ポリオール成分中10重量%以上、特に50重量%以上を用いることが、より安定性に優れたものが得られるため好ましい。

【0016】上記芳香環構造を有するポリオールとしては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物等の芳香族環を有する低分子量ポリオールあるいはこれらを開始剤としてエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドを付加してなるポリエーテ

5
ルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ハイドロキノン、レゾルシン、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび／またはブロビレンオキシド付加物等の低分子量ポリオールあるいはこれらを開始剤としてエチレンオキシドおよび／またはブロビレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールとフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸の少なくとも一種から選ばれる多塩基酸との縮合物あるいはこれら芳香族多価カルボン酸とともにコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸等のその他の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオールなどがあげられるが、特に芳香族多価カルボン酸を用いて得られる芳香族環含有ポリオールを用いることが、水分散物の保存安定性が一層優れたものが得られるため好ましい。

【0017】また、上記ポリオール(B)として用いられるその他の公知のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブロビレングリコール、1, 3-ブロビレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび／またはブロビレンオキシド付加物等の低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロビレングリコール、ポリエチレン／ブロビレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、または、上記低分子量ポリオールを開始剤としてエチレンオキシドおよび／またはブロビレンオキシドを付加してなるポリエーテルポリオール、上記低分子量ポリオールとコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の多塩基酸あるいは炭酸との縮合物であるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびポリカプロラクトン等があげられる。

【0018】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記ポリオール(C)のうち、分子中にカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、1, 4-ブタンジオール-2-スルホン酸等があげられ、また、分子中に塩基性基を有するポリオールとしては、例えば、メチルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどがあげられ、特に、カルボキシル基を有するポリオールを用いた場合には分散性に優れる水性ウレタンが得られるので好ましい。

【0019】これらのポリオール(C)の使用量は、用いるポリオールおよびポリイソシアネートの種類にもよるが、通常は、水系ポリウレタン樹脂を構成する全ての反応成分に対して、0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%が用いられる。ポリオール(C)の使用量が0.5重量%未満では保存安定性が劣り、また、50重量%を超えて使用すると特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0020】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される上記の反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等をあげることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計重量に対して、10～100重量%が用いられる。

【0021】また、上記プレポリマーを中和する中和剤としては、上記プレポリマーがアニオン系の場合(ポリオール(C)として分子中にカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有するポリオールを使用した場合)と、上記プレポリマーがカチオン系の場合(ポリオール(C)として塩基性基を有するポリオールを使用した場合)とによって異なり、上記プレポリマーがアニオン系の場合、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基があげられ、これらはカルボキシル基またはスルホン酸基を中和するに十分な量が用いられる。また、上記プレポリマーがカチオン系の場合、例えば、蟻酸、亜麻酸、リン酸、硼酸、塩酸、炭酸、酢酸、ジメチルプロピオノン酸等の酸類があげられ、これらはポリオール塩基を中和するのに十分な量が用いられる。

【0022】また、上記プレポリマーを鎖延長する鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、ブロビレングリコールなどのポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、イソホロンジアミン、メラミン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド等のアミン類および水等があげられる。これらの鎖延長剤の使用量は、目的とするポリウレタン樹脂の分子量にもよるが、通常は、プレポリマーに対して0.5～10重量%が用いられる。

【0023】前述のように、これらの原料から水系ポリウレタン樹脂を製造する製造方法自体は周知であり、これらの原料の仕込み順序を適宜変更したり、あるいは分割して仕込むことも可能である。

【0024】このようにして得られた水系ポリウレタン

樹脂は、通常、樹脂固形分が1～90重量%、より好ましくは5～80重量%となるように調整される。

【0025】また、水系ポリウレタン樹脂としては、市販されている水系ポリウレタン樹脂をそのまま使用することも勿論可能であり、例えば、旭電化工業（株）製の「アデカボンタイター」シリーズ、三井東圧化学（株）製の「オレスター」シリーズ、大日本インキ化学工業（株）製の「ボンディック」シリーズ、「ハイドラン」シリーズ、バイエル社製の「インプラニール」シリーズ、日本ソフラン（株）製の「ソフラネット」シリーズ、花王（株）製の「ポイズ」シリーズ、三洋化成工業（株）製の「サンブレン」シリーズ、保土谷化学工業（株）製の「アイゼラックス」シリーズ、第一工業製薬（株）製の「スーパーフレックス」シリーズ、ゼネカ（株）製の「ネオレッツ」シリーズ等を用いることができる。

【0026】また、上記水系ポリウレタン樹脂に配合される上記一般式(I-1)～(I-4)で表されるエーテルエステル化合物において、該一般式中のR₁、R₂およびR₃で示される炭素原子数1～18のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシ

10

ル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルなどの直鎖あるいは分岐の基があげられ、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルなどがあげられ、アルキルアリール基としては、例えば、上記アルキル基によって置換されてなる上記アリール基などがあげられ、R₄で表される炭素原子数1～12のアルキレン基としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ベンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレンなどの直鎖あるいは分岐の基があげられ、アリーレン基としては、例えば、フェニレン、ナフチレンなどの基があげられ、Aで表される炭素原子数2～4のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ブチレンなどの直鎖あるいは分岐の基があげられる。

20

【0027】上記一般式(I-1)～(I-4)で表されるエーテルエステル化合物としては、例えば、下記の化合物1～40などがあげられる。ここでnは1～20の数を表す。

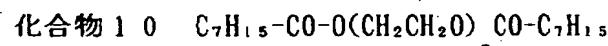
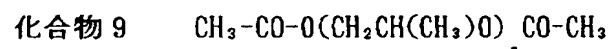
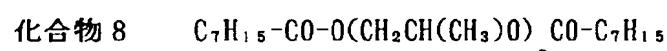
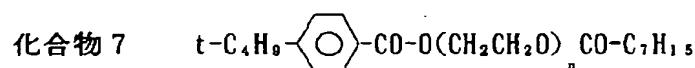
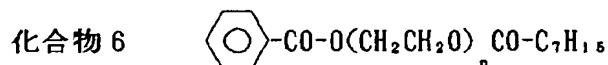
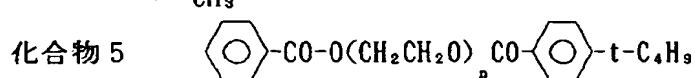
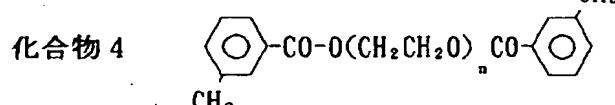
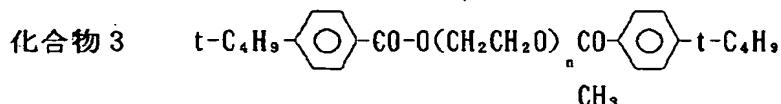
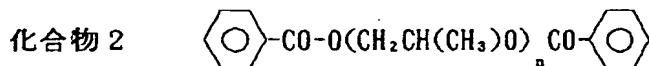
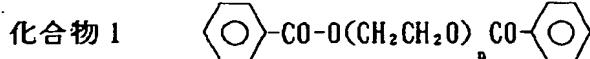
【0028】
【化3】

(6)

特開平11-92654

9

10



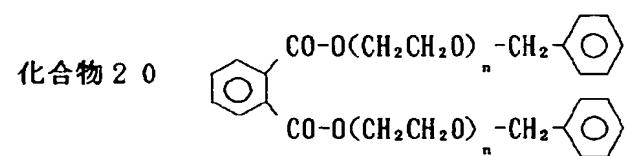
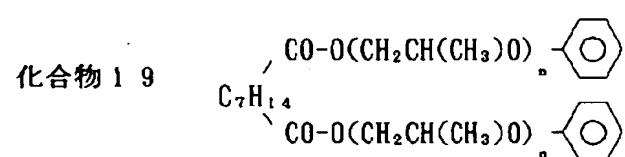
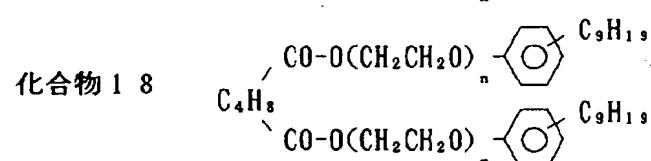
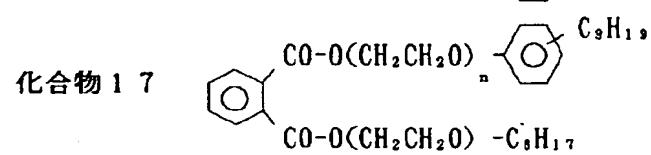
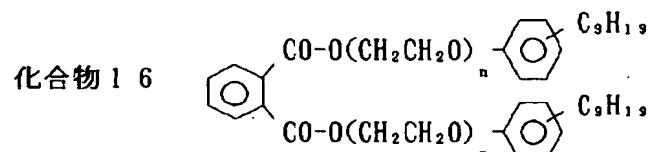
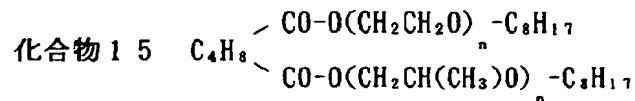
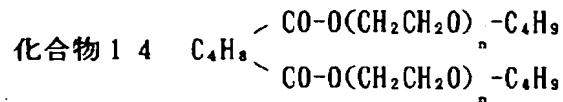
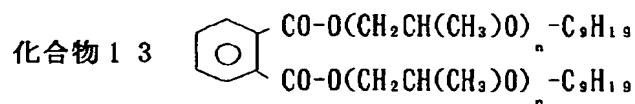
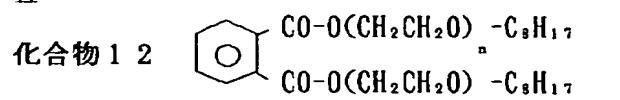
【0029】

【化4】

12

(7)

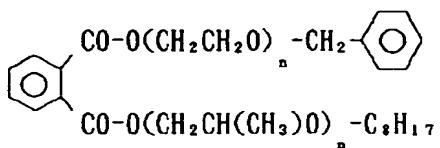
11



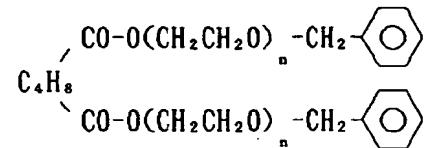
(8)

13

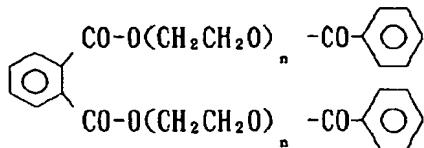
化合物 2 1



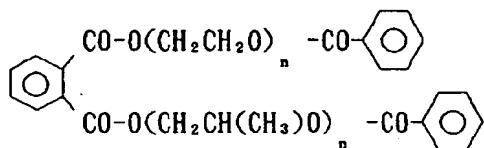
化合物 2 2



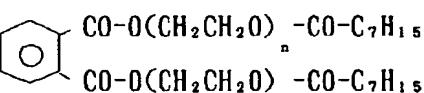
化合物 2 3



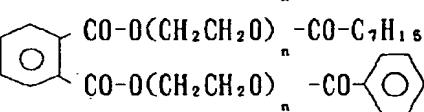
化合物 2 4



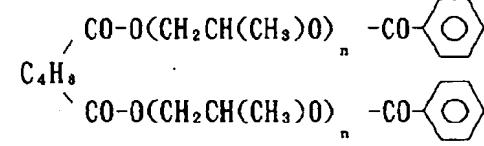
化合物 2 5



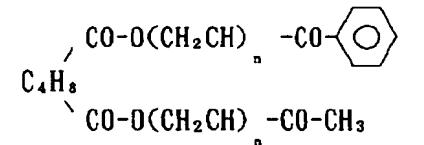
化合物 2 6



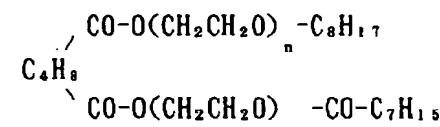
化合物 2 7



化合物 2 8



化合物 2 9



特開平 11-92654

14

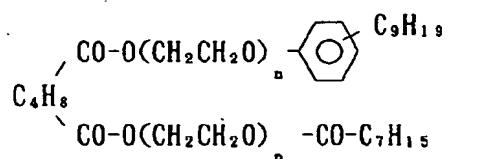
【0031】

【化6】

15

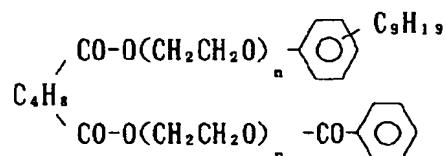
(9)

化合物30

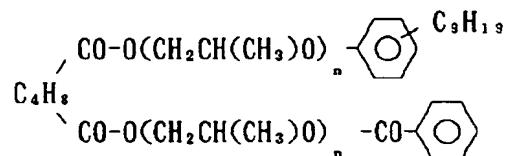


16

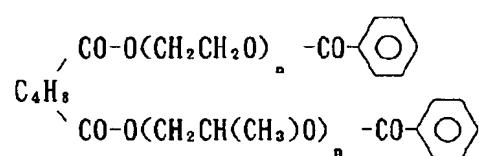
化合物31



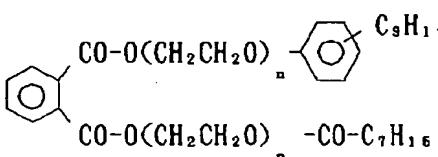
化合物32



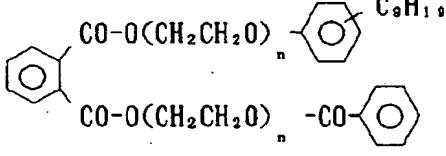
化合物33



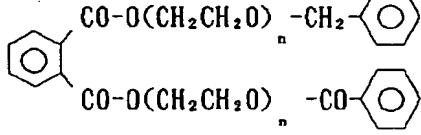
化合物34



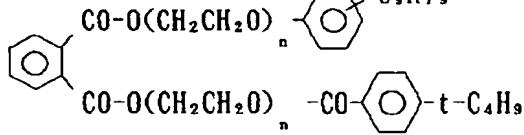
化合物35



化合物36



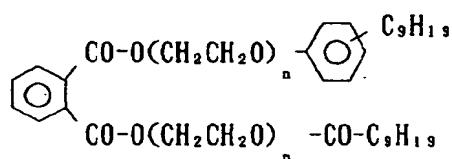
化合物37



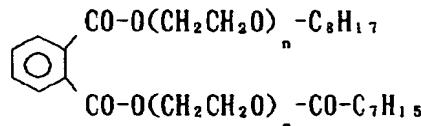
【0032】

【化7】

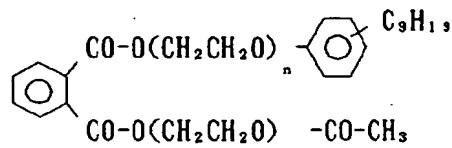
化合物38



化合物39



化合物40



【0033】これらエーテルエステル化合物は、水系ボリウレタン樹脂の樹脂固形分100重量部に対して、好みしくは1～100重量部、より好みしくは5～50重量部使用され、1重量部未満の使用ではその使用効果がほとんどみられず、100重量部を越えて使用した場合には、硬化物の物性を低下するおそれがある。

【0034】エーテルエステル化合物を水系ボリウレタン樹脂に配合する方法は、水系ボリウレタン樹脂製造後に配合する方法でもよく、エーテルエステル化合物の存在下で有機ポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)およびポリオール(C)を反応させることによって最終製品に残存させる方法でもよい。

【0035】また、本発明の水系ボリウレタン樹脂組成物には、乳化剤を配合することができ、該乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤または反応性界面活性剤など全ての界面活性剤を使用することができます。

【0036】上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムデシルサルフェート、カリウムデシルサルフェート、アンモニウムデシルサルフェートなどのアルキルサルフェート；ナトリウムデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノート；スルホン化バラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化バラフィンのアンモニウム塩などのアルキルスルホネート；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレート、トリエタノールアミンアビエートなどの脂肪酸塩；ナトリウムベンゼンズルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェートなどのアルキルアリールスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート塩などがあげられる。

【0037】上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；脂肪酸モノグリセライド；トリメチロールプロパン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドの脂肪酸アミン、アミドまたは酸との縮合生成物などがあげられる。

【0038】上記カチオン性界面活性剤としては、例え

ば、第1～3級アミン塩；ビリジニウム塩；第4級アンモニウム塩などがあげられる。

【0039】上記高分子界面活性剤としては、例えば、ポリビニルアルコール；ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸カリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート；ポリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；またこれらの重合体構成単位である重合性单量体の2種以上の共重合体または他の单量体との共重合体などがあげられる。また、クラウンエーテル類などの相間移動触媒と称されるものも界面活性を示すものとして有用である。

【0040】本発明の水系ボリウレタン樹脂組成物には、必要に応じて他の水性分散体や分散液、例えば、酢酸ビニル系、エチレン-酢酸ビニル系、アクリル系、アクリル-スチレン系等のエマルジョン；スチレン-ブタジエン系、アクリロニトリル-ブタジエン系、アクリル-ブタジエン系等のラテックス；ポリエチレン系、ポリオレフィン系等のアイオノマー；ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂等の各種水性分散体、分散液を併用することができる。

【0041】また、本発明の水系ボリウレタン樹脂組成物には、必要に応じて、フェノール系抗酸化剤、有機ホスファイトまたはホスホナイトなどの有機リン系抗酸化剤、チオエーテル系抗酸化剤、紫外線吸収剤あるいはヒ

50

ンダードアミン化合物などの光安定剤、フッ素系またはシロキサン系などの帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナなどの無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス類、防腐剤、消泡剤、可塑剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、増粘剤、香料等の慣用の添加物を加えることもできる。

【0042】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、塗料、接着剤、バインダー、コーティング剤、繊維などの処理剤あるいは各種仕上げ加工剤などの分野において使用することができ、とりわけ、繊維製品の処理剤として使用する場合、風合いを与え、また、難燃、消臭、抗菌効果もあるので好ましい。

【0043】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を繊維製品の仕上げ剤として使用する場合の繊維基材としては、例えば、綿、麻等の天然繊維、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル等の人工・合成繊維、またこれらの混紡繊維あるいはガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維などがあげられる。

【0044】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を繊維製品の仕上げ剤として使用する場合には、これを含有する処理浴を予め調製し、この中に繊維基材を浸漬、含浸させ、必要な付着量となるようマングロール等で絞り、乾燥させればよい。

【0045】また、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を塗料などとして使用する場合には、グラビアコート法、リバースロールコート法、エアナイフコート法、バーコート法、ドクターブレードコート法、カーテンロールコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロッドコート法などのコーティング法を用いて、基材に塗布して乾燥することによって、塗膜を形成することができる。

【0046】

【実施例】以下、製造例および実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によっ

て制限を受けるものではない。尚、製造例および実施例における部は特にことわりのないかぎり重量部を表す。

【0047】製造例1

ポリエステルポリオール1（イソフタル酸／アジピン酸〔1：1〕とヘキサンジオールの縮合物、平均分子量1000）100部、イソホロンジイソシアネート107部、ジメチロールプロピオン酸20部およびN-メチルビロリドン100部を反応容器にとり、80～100℃に保ちながら反応させて、プレポリマーを製造した。

【0048】次いで、トリエチルアミン18部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン5部を加え、水を添加しながら35℃以下で架橋反応を行い、反応終了までに650部の水を加えて樹脂固形分23重量%の水系ポリウレタン樹脂Aを製造した。

【0049】上記製造例1と同様な操作により、次の〔表1〕の水系ポリウレタン樹脂BおよびCを製造した。

【0050】製造例2

ポリエステルポリオール1（イソフタル酸／アジピン酸〔1：1〕とヘキサンジオールの縮合物、平均分子量1000）100部、イソホロンジイソシアネート107部、ジメチロールプロピオン酸20部、N-メチルビロリドン100部およびエーテルエステル化合物10（n=7）100部を反応容器にとり、80～100℃に保ちながら反応させて、プレポリマーを製造した。

【0051】次いで、トリエチルアミン18部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン5部を加え、水を添加しながら35℃以下で架橋反応を行い、反応終了までに550部の水を加えて樹脂固形分33重量%の水系ポリウレタン樹脂Dを製造した。

【0052】上記製造例2と同様な操作により、次の〔表1〕の水系ポリウレタン樹脂E～Gを製造した。

【0053】

〔表1〕

水系利クレタ樹脂	A	B	C	D	E	F	G
ポリエステガムオーナー ^{**1}	100	90		100	90		
B P A P O ^{**2}		70			70		
P P G 1000 ^{**3}			49			49	49
ジメチローカプロピオノン酸	20	14	70	20	14	70	70
水添MDI		209	176		209	176	176
イソホロブライシンアミート	107			107			
ヘキサメチレンジアミン	5		5	5		5	5
1,4-ブレングリコール		25			25		
トリエチルアミン	18	12	48	18	12	48	48
N-メチルビロドン	100	120	196	100	120	196	196
水	650	460	456	550	360	356	356
化合物10 (n=7)				100	100	100	
ジメチルヘキシカルテート							100
合計(部)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
固形分(wt%)	23	41	30	33	51	40	40

* 1 : イソフタル酸／アジピン酸 (1:1) とヘキサンジオールの縮合物

(平均分子量1000)

* 2 : ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物 (分子量1000)

* 3 : ポリプロピレングリコール (分子量1000)

【0054】実施例1

上記製造例により得られた水系ポリウレタン樹脂を用いて、次の【表2】および【表3】に示したような水性分散体（水系ポリウレタン樹脂組成物）を調製し、5°Cおよび40°Cで3か月および6か月後の保存安定性を下記基準により評価した。ただし、可塑剤成分を配合する場合は、水系ポリウレタン樹脂の樹脂固形分100部に対して10部攪拌混合した。

【0055】(保存安定性の評価基準)

- 1: 良好的なエマルジョンを保っている。
- 2: 若干分離が見られる。
- 3: 分離が見られる。
- 4: 完全に分離している。

【0056】また、型枠をつけたガラス板上にシートの厚さ1mmとなるように上記水性分散体を流しこみ、40°Cで2日間乾燥した。これを100°Cで3分間乾燥し

てJIS K 7113に準じて100%モジュラス(Kg/cm²)および伸び(%)を求めた。

【0057】また、上記水性分散体にT/C=65/35綿ブロード布を浸漬し、マンダルロールで固形分付着率70%に絞った後、100°Cで2分さらに170°Cで1分熱風乾燥処理し、剛軟度、風合いおよび色合いを評価した。また、ドライクリーニングを3回実施したものについても評価した。

【0058】ここで剛軟度は、JIS L 1096に準じてカンチレバー法にて剛軟度を測定し、風合いは手触り、色合いは目視により評価した。

【0059】その結果を次の【表2】および【表3】に示した。

【0060】

【表2】

	実 施 例				比 較 例		
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-1	1-2	1-3
水系耐ウレタン樹脂							
A	○	○	○	○	○	○	○
可塑剤成分							
化合物10(n=7)	○						
化合物14(n=2)		○					
化合物25(n=7)			○				
化合物35(n=6)				○			
比較化合物*					○		
環化大豆油						○	
エマルジョン							
保存安定性	5°C × 3月	1	1	1	1	1	4
	5°C × 6月	1	1	1	1	—	1
	40°C × 3月	1	1	1	1	1	1
	40°C × 6月	1	1	1	1	3	1
シート							
	100% フラックス	5	6	4	5	15	5
	伸び率	1200	1300	1200	1200	640	780
							540
加工布							
	剛軟度	4.4	4.8	4.5	4.4	4.2	6.7
	風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬い	軟かい
	色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ	鮮やか
	クリーニング後剛軟度	4.4	4.5	4.5	4.4	9.0	8.7
*	風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬い	硬い
*	色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ	くすみ

* 4 : C₁₂H₂₄COO(CH₂CH₂O)₂C₁₂H₂₄

【0061】

【表3】

	実施例						比較例
	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-4	
水系リケラック樹脂							
B	○						
C		○					
D			○				
E				○			
F					○		
G						○	
可塑剤成分							
化合物10(n=7)	○	○					
エマルジョン							
5°C × 3月 保存安定性	1	1	1	1	1	2	
5°C × 6月	1	1	1	1	2	4	
40°C × 3月	1	1	1	1	1	4	
40°C × 6月	1	1	1	1	2	—	
シート							
100%モジュラス	5	6	5	5	5	5	
伸び率	1300	1200	1100	1100	1200	810	
加工布							
剛軟度	4.4	4.5	4.5	4.4	4.3	4.8	
風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	
色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	
クリーニング後剛軟度	4.4	4.5	4.5	4.4	4.4	8.7	
風合い	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	軟かい	硬い	
色合い	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	鮮やか	くすみ	

【0062】実施例および比較例から明らかなように、水系ポリウレタン樹脂に可塑剤成分を全く使用しない場合（比較例1-3）には柔軟性が得られず、これで繊維製品を処理した場合にも、風合いは硬く、色合いもくすんだ感じのものしかえられず、これに本発明以外のエーテルエステル化合物を配合した場合（比較例1-1）もこれらの改善効果は小さい。さらに汎用の可塑剤であるジ-2-エチルヘキシルフタレート又はエポキシ化大豆油を配合したもの（比較例1-4および比較例1-2）は、繊維処理剤として使用した場合に初期における風合いや色合いは優れたものを提供するが、クリーニングを繰り返すことによりその性能は低下し、エマルジョンの保存安定性も不十分である。

【0063】これに対して、水系ポリウレタン樹脂に特定のエーテルエステル化合物を配合してなる本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物を繊維処理剤として使用した場合（実施例1-1～1-9）には、エマルジョンの安定性に優れ、また柔軟なシートを提供し、さらに繊維に良好な風合いや色合いを付与し、クリーニングをした後においてもその性能は維持される。

【0064】

【発明の効果】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、水分散物の保存安定性および硬化物物性に優れ、特に繊維製品の処理剤として用いた場合において風合いがよく、消臭性、抗菌性および耐洗濯性に優れた繊維製品を提供することが可能である。